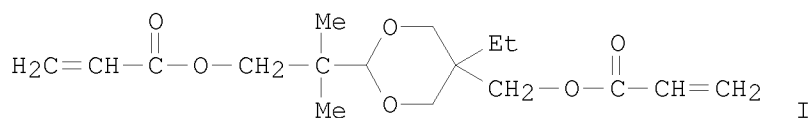


AN 1986:226013 HCAPLUS
 DN 104:226013
 OREF 104:35851a, 35854a
 ED Entered STN: 27 Jun 1986
 TI Light-emitting diode potting compositions
 IN Yokoshima, Minoru; Nawata, Kazumitsu
 PA Nippon Kayaku Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08F299-06
 ICS C08F002-46; C08F022-20; H01L023-30; H01L033-00
 CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
 Section cross-reference(s): 37, 76
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 60202112	A	19851012	JP 1984-56141	19840326
	JP 04077009	B	19921207		
PRAI	JP 1984-56141		19840326		



AB The title compns., curable by radiation to heat-, light-, and moisture-resistant, transparent layers, contain polyurethane poly(meth)acrylates and the dimethacrylate I. Thus, 30 g polyurethane acrylate [from 0.35 mol polytetramethylene glycol (mol. weight 2000), 0.65 mol neopentyl glycol, 2 mol isophorone diisocyanate, and 2.2 mol hydroxyethyl acrylate] was mixed with 70 g I and 0.2 g Irgacure 184. A light-emitting diode element was immersed in this mixture in a glass mold and exposed to a Hg lamp to give a colorless, transparent capsule around the element, which did not crack in a solder bath at 260° in 10 s.

ST luminescent diode element potting; polyurethane acrylate potting compn; photochem crosslinking potting compn

IT Potting
 (photocurable polyurethane acrylates, transparent, for light-emitting diodes)

IT Electroluminescent devices
 (potting of, photocurable transparent polyurethane acrylates for)

IT Urethane polymers, uses and miscellaneous
 RL: USES (Uses)
 (acrylate-terminated, potting compns., photocurable and transparent, for light-emitting diodes)

IT Crosslinking agents
 (photochem., acetal diacrylate, for polyurethane acrylate potting compns.)

IT 87320-05-6
 RL: USES (Uses)
 (crosslinkers, for transparent potting compns. by light)

IT 77986-43-7 102338-30-7
 RL: USES (Uses)
 (potting compns., photocurable and transparent, for light-emitting

PAT-NO: JP360202112A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60202112 A

TITLE: RESIN COMPOSITION FOR SEALING LIGHT-EMITTING DIODE
ELEMENT

PUBN-DATE: October 12, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOKOSHIMA, MINORU

NAWATA, KAZUMITSU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON KAYAKU CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59056141

APPL-DATE: March 26, 1984

INT-CL (IPC): C08F299/06, C08F002/46 , C08F022/20 , H01L023/30 , H01L033/00

US-CL-CURRENT: 526/266

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition excellent in actinic energy ray curability, heat resistance, water resistance, etc., obtained by mixing a polyurethane acrylate having a plurality of (meth)acryloyl groups in the molecule with a specified acrylate ester.

CONSTITUTION: A polyalcohol (e.g., polystyrene glycol) is reacted with an excess of a diisocyanate (e.g., hexamethylene diisocyanate) to produce a prepolymer having an isocyanato group at each of the molecular ends. This prepolymer is further reacted with a (meth)acrylate containing a hydroxyl group in the molecule to produce a polyurethane acrylate having at least two (meth)acryloyl groups per molecule. This polymer compound is mixed with an acrylate of the formula, and the mixture is further mixed with a photosensitizer, etc., to obtain the titled resin composition for sealing light-emitting diode elements.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1985-293350

DERWENT-WEEK: 199301

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. for sealing luminescent diode element
consists of polyurethane acrylate ester

INVENTOR: NAWATA K; YOKOSHIMA M

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON KAYAKU KK[NIPK]

PRIORITY-DATA: 1984JP-056141 (March 26, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
<u>JP 60202112 A</u>	October 12, 1985	JA
JP 92077009 B	December 7, 1992	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60202112A	N/A	1984JP-056141	March 26, 1984
JP 92077009B	Based on	1984JP-056141	March 26, 1984

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC	DATE
CIPP	C08F20/00	20060101
CIPS	C08F2/46	20060101
CIPS	C08F2/48	20060101
CIPS	C08F20/10	20060101
CIPS	C08F22/20	20060101
CIPS	C08F290/00	20060101
CIPS	C08F299/00	20060101
CIPS	C08F299/06	20060101
CIPS	H01L23/29	20060101
CIPS	H01L23/31	20060101
CIPS	H01L33/00	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60202112 A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. for sealing luminescent diode element contains polyurethane acrylate having at least two (metha)acryloyl gps. in a mol. and acrylic ester of formula (1). Ratio of polyurethane acrylate and acrylic ester compounded is 20-50 wt%:50-80 wt%. Luminescent diode element such as GaP/GaP, GaAsP/GaP or InAsP/ InP is digested in the curable resin compsn. and the compsn. is cured in the presence of photosensitiser such as benzophenone or 1-hydroxycyclohexyl phenylketone by applying ultraviolet rays to obtain the luminescent diode sealed with the resin.

USE/ADVANTAGE - The resin compsn. is curable rapidly by applying energy rays and luminescent diode sealed with the resin has excellent transparency, thermal resistance, heat-shocking resistance and water-proofing property.

TITLE-TERMS: RESIN COMPOSITION SEAL LUMINESCENT DIODE ELEMENT CONSIST

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-202112

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月12日

C 08 F 299/06

8118-4J

2/46

7102-4J

22/20

8319-4J

H 01 L 23/30

R-7738-5F

33/00

6666-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭59-56141

⑯ 出 願 昭59(1984)3月26日

⑰ 発 明 者 横 島 実 山口県厚狭郡山陽町大字郡295番地

⑱ 発 明 者 縄 田 一 允 小野田市大字高泊173-4

⑲ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

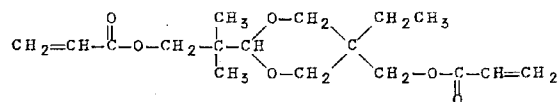
明 細 書

1. 発明の名称

発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1 分子当たり少なくとも2個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリウレタン・アクリレート(A)及び下記構造式を有するアクリル酸エステル(B)



を含有する事を特徴とする発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、活性エネルギー線を照射して硬化することができる発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物に関する。

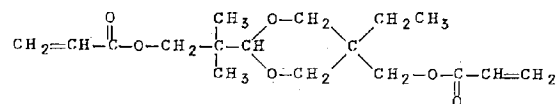
従来、発光ダイオード素子を外気より保護する

ために樹脂封止する方法が行なわれ、主としてエポキシ樹脂等を用いる熱硬化方法が採用されてきた。しかし、従来のエポキシ樹脂等を用いた封止方法においては、樹脂を長時間、加熱して硬化させるために生産性に劣り、急速に硬化させた場合には、内部発熱により温度が急上昇し、しかも硬化収縮が急速に起るために硬化物に亀裂が入りやすく、信頼性の高い樹脂封止型発光ダイオードを作成することが困難であつた。

また、発光ダイオード素子にエポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびウレタン・アクリレートなどのとき光硬化性樹脂に、エチレングリコールジアクリレートやトリメチロールプロパントリアクリレートのごときアクリル酸エステルと光増感剤を配合した混合物を被覆し、これに紫外線を照射して硬化させ、発光ダイオード素子を封止する方法も知られている。しかし、この方法において用いられる混合物のうち、あるものは、耐熱性が不十分であつたり、あるものは経時により着色または光によつて劣化したり、あ

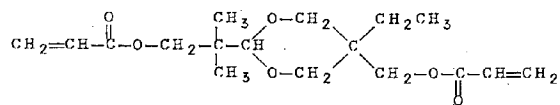
るものは耐水性が悪かつたりして十分満足すべき効果を示すに至っていない。

本発明者らは、上記従来法の欠点を除去すべく種々検討した結果、封止剤として活性エネルギー線を照射することによつて硬化性能を有する特定の下記構造を有する



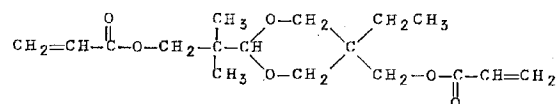
アクリル酸エステルを含む硬化性組成物を用いることにより、成形操作が容易で、生産性と製品の品質を向上させることができることを見出し、本発明を完成するにいたつた。

すなわち、本発明は、1分子当たり少なくとも2個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリウレタンアクリレート(A)及び下記構造式を有するアクリル酸エステル(B)



またはメタクリレート1.1~2.5モルと反応させて得られたものである。そして、原料のジイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等があげられる。また水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,2-エポキシグリコールモノ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。次に多価アルコールとしては、ポリメチレンジグリコール、ポリエチレンジグリコール、ポリプロピレンジグリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールおよびこれら多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られる酸価50以下の実質的に分子両末端に水酸基を有する飽和又は不飽和のポリエステルが挙げられる。

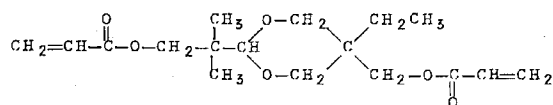
を含有する事を特徴とする発光ダイオード素子の封止用樹脂組成物に関する。本発明によれば、下記構造式を有する



アクリル酸エステルを含む硬化性組成物は、活性エネルギー線を照射することにより短時間で硬化し、亀裂、透明で着色のない、ヒートショック性及び耐熱性にすぐれた封止型発光ダイオードをバラツキなく、確実に得ることができる。また、封止硬化物の形状も見掛けの輝度が大きいように、鏡状、レンズ状など自由に選択することができる。

本発明において使用されるポリウレタンアクリレート(A)とは、多価アルコール1モルに対して、1.10~2.05モルのジイソシアネートを反応させて分子両末端にイソシアネート基を有するプレポリマーあるいは両末端および一方の端にイソシアネート基を有するプレポリマー混合物を製造し、これを更に分子中に水酸基を有するアクリレート

下記構造式



を有するアクリル酸エステル(B)とは、特願昭57-107575に記載のごとく、トリメチロールプロパンと2,2-ジメチル-3-オキソプロパノールとを縮合して得られる化合物にアクリル酸を反応させて得られるものである。1分子当たり少なくとも2個のアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するポリウレタンアクリレート(A)及びアクリル酸エステル(B)の使用割合は、特に制限されないが(B)成分の使用割合が少なすぎる場合には硬化物の硬度が不十分であり、一方(B)成分の使用割合が多すぎる場合には、硬化物が耐熱性が悪くなる。一般には、(A):(B)の割合は、重量比で20~50%:50~80%であることが好ましい。

硬化性組成物を紫外線で硬化する場合には、光増感剤として、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾフ

エノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、 α,α -ジメトキシ- α -フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が使用される。光増感剤の使用量は、硬化性組成物の全重量に対して0.1～1.0重量%である。上記のごとき硬化性組成物を用いて発光ダイオードを封止する方法は、通常の熱硬化法に準じて行なわれる。

例えば、ガラス、セラミックス、プラスチック、ゴムなど作成した所定形状の型に組成物を入れ、これにリードフレームに接合した発光ダイオード素子を被覆しそのまま活性エネルギー線を照射して硬化させた後脱型する方法が採用される。ここでいう活性エネルギー線とは、紫外線、電子線、X線および γ 線などである。

型の材質は硬化方法によつて異なるので一概には決められないが、一般には、活性エネルギー線の通過し易い材質、例えばガラス、プラスチック等から選択される。型の形状は、発光ダイオードの発光が充分に利用できるようなものであればい

かなる形状のものでもよく、例えば、鐘状、レンズ状のものなどが使用される。

本発明において使用される発光ダイオード素子としては、いかなるものでもよいが、具体的には、GaP/GaP, GaAsP/GaP, InAsP/InP, その他等があげられる。本発明の方法によれば、短時間で硬化組成物を硬化することができ、また着色がなく、耐熱性にすぐれ、かつ、ヒートショック性耐水性にすぐれた樹脂封止型発光ダイオードを確実に容易に得ることができる。

本発明の方法によつて得られる樹脂封止型発光ダイオードは、ディスプレイ、シグナル、光通信用の光源など、従来の発光ダイオードの用途に使用した場合すぐれた効果が得られる。

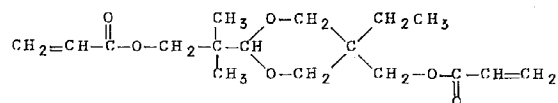
以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1

ポリテトラメチレンエーテルグリコール（分子量約2000）0.35モル、ネオペンチルグリコール0.65モルを仕込み、ついで2.0モルのイソ

ホロンジイソシアネートを仕込み、70～80℃で10時間反応させた。この反応物に、更にヒドロキシエチルアクリレートを2.2モル、重合禁止剤としてメトキノン全体量の500ppmとなるように加え、触媒としてジオクチルスズラウレートを全体量に対して1000ppm加え、70～80℃で10時間反応させポリウレタン・アクリレート(a)を得た。

次いで、上記ポリウレタン・アクリレート(a)30gに、下記構造式を有するアクリル酸エステル



ル70g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバガイギー社製、イルガキユアー184）0.2gを加え十分に攪拌、溶解し均一な混合物とした。この硬化性組成物をガラスで作った鐘形状の型に注入し充分に脱泡した後、リードフレームに連結した発光ダイオード素子を浸漬した。

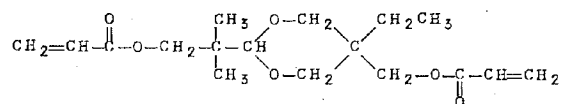
その後、80W/cm高圧水銀灯を用いて型の周囲8cmの距離から紫外線を照射した。組成物を6秒で完全硬化した。硬化後、ガラス型より発光ダイオード素子を離型すると、素子上に鐘形状硬化物が形成された。この硬化物には着色がなく、透明性が良いばかりか、260℃のハンダ浴に10秒間浸漬しても、クラックなどの異常は、全くなく耐熱性が良く、又、-40℃のドライアイス、メタノールに1分間浸漬し、つづいて100℃で10分間熱風乾燥する。これを10回くり返す、ヒートショックテストを行なつたが全く異常はなかつた。また、煮沸水中に2時間浸漬しても、白化やクラックの発生は全くなかつた。

実施例 2

ポリプロピレングリコール（分子量約800）1モルに対して2.0モルのヘキサメチレンジイソシアネートを、70～80℃で2時間で滴下し、その後8時間反応させた。この反応物に、更にヒドロキシプロピルアクリレートを2.2モル、重合禁止剤としてメトキノン全体量の500ppmと

なるように加え、触媒としてジオクタルスズラウ
レート全体量に対して1000ppm加え、70
~80℃で10時間反応させポリウレタンアクリ
レート(b)を得た。

次いで、上記ポリウレタン・アクリレート (b)



有するアクリル酸エステル 65 g、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン（メルク社製ダロキユアー 1173）0.2 g を加え、溶解し、この組成物をガラスで作ったレンズ状の型に注入し充分に脱泡した後、ソードフレームに連結した発光ダイオード素子を浸漬した。そののち、実施例 1 と同様に紫外線を照射した。組成物は、10 秒で完全硬化した。硬化後、ガラス型より発光ダイオード素子を離型すると素子上にレンズ状硬化物が形成された。この硬化物には着色がなく透明性が良く、260℃のハンダ浴に

10秒間浸漬してもクラックなどの異常は、全くなく耐熱性が良く、又-40℃のドライアイス、メタノールに1分間浸漬し、つづいて100℃で10分間熱風乾燥する。これを10回くり返す、ヒートショックテストを行なつたが全く異常はなかつた。また煮沸水中に2時間浸漬しても、白化やクラックの発生は全くなかつた。

比較例 1

実施例 1 で使用したポリウレタン・アクリレート (a) 30 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 70 g、1-ヒドロキシシタロヘキシルフエニルケトン (テバ・ガイギー社製イルガキュアー 184) 0.2 g を加え、溶解し、この組成物をガラスで作ったレンズ状の型に注入し充分に脱泡した後、ソーダフレームに連結した発光ダイオード素子を浸漬した、そののち、実施例 1 と同様に紫外線を照射した。硬化後、ガラス型より発光ダイオード素子を離型すると素子上にレンズ状硬化物が形成された。

この硬化物を、260℃のヘンダ浴に10秒間浸

漬したところ全体にクラックが入った。又一40℃のドライアイス、メタノールに1分間浸漬し、つづいて100℃で10分間熱風乾燥する。これを1回おこなったところ、全体にクラックが入った。また煮沸水中に2時間浸漬しても、クラックの発生はなかつた。

特許出願人 日本化薬株式会社